

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-231127

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

---

(51)Int.Cl. H01L 41/22  
B06B 1/06  
C04B 35/49  
C04B 38/06

(21)Application number : 06-045224

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1994

(72)Inventor : INA KATSUYOSHI

OMURA SEIJI

---

## (54) INSTALLATION OF ELECTRODE TO POROUS PIEZOELECTRIC MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make a porous piezoelectric material element having high percentage of void and high pore diameter develop its sufficient performance and reduce generation of accident due to disconnection by installing metal foils of the particular thickness as the electrodes to a porous ceramic material having piezoelectric characteristic.

**CONSTITUTION:** A metal foil in the thickness of 0.5mm or less is installed as an electrode to a porous ceramic material having piezoelectric characteristics with porosity of 50 to 85% and pore diameter of 0.01mm or more. For example, polystyrene sphere classified into the diameter of 3.5mm and spray particles of lead titanate zirconate are dry mixed in the volume ratio of 7:3, and are then press-molded with the molding dies of 50×50×10mm to obtain a porous piezoelectric precursor. Thereafter, it is baked within an electric furnace for two hours at 1200°C to obtain spherical porous piezoelectric material with the void of 61% and pore diameter of 3.1mm. Then, a copper foil in the thickness of 0.01 to 0.1mm is attached thereto with a bonding agent having electric conductivity and it is then polarized at 2kV/mm for an hour within fluorocarbon solution of 120°C to produce porous piezoelectric element.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (2) 公開特許公報 (A)

(3)特許出願公開番号

特開平7-231127

(4)公開日 平成7年(1995)3月29日

(5)Int.Cl.  
H 01 L 41/22  
B 06 B 1/06  
C 04 B 35/48

類別記号 特典登録番号  
Z 7627-5H

H 01 L 41/22  
C 04 B 35/48

Z  
A

審査請求 未請求 著作権の放棄 FD (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-45224

(22)出願日 平成6年(1994)2月17日

(71)出願人 000000952

株式会社  
京都府京田辺市京田五丁目17番4号(72)発明者 伊奈 克芳  
大阪府吹田市藤白台1丁目2番D33-110  
号(72)発明者 大村 義可  
兵庫県神戸市須磨区見山本町1丁目3番  
6号

## (54)【発明の名稱】 多孔質圧電体の電極設置法

## (57)【要約】

【構成】空隙率50～85%、気孔径0.01mm以上  
の空洞性を有する多孔質セラミックス体に厚さ0.5mm  
以下の大風洞を電極として設置することを特徴とする  
多孔質圧電体素子の電極設置法。

【効果】本発明により、高空隙率、高気孔径を有する多  
孔質圧電体素子に対して、その性能を十分に引き出し、  
断熱などによる事故の発生を著しく低減させる電極の  
設置方法を提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】空隙率50～85%、気孔径0.01mm以上の圧電性を有する多孔質セラミックス体に厚さ0.5mm以下の金属箔を電極として設置することを特徴とする多孔質圧電体素子の電極設置法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、医療用診断装置や魚群探知機やソナー等に用いる多孔質圧電体素子の電極設置に関するものである。

## 【0002】

【技術的背景】従来より、生体や水を対象とした医療用診断装置や魚群探知機やソナー等の圧電性セラミックス素子材料として、チタン酸ジルコニアセラミックをはじめとする種々の圧電性セラミックス材料が使用されている。しかし、これらの材料は音響インピーダンスが約 $0.0 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ であり、生体や水の音響インピーダンス（約 $1.5 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ）に比べると著しく高いため、水流を伝わる音波が素子界面で反射し、送受信に支障をきたすという問題がある。そのため、圧電性セラミックスを多孔質化することにより音響インピーダンスを低減させ、生体や水との整合性をとることが行われている。

【0003】多孔質圧電体はから電気信号を取り出す電極として通常、金、銀、白金等のペーストを塗布している。しかしながら、多孔質体表面が凹凸であるため電極の設置が不完全であったりする。その結果、正確な圧電特性を十分引き出せなかったり、断線などによる不良が多発する。特に高空隙率、高気孔径の材料ではこのような電極設置不良による劣化の現象が若しい。従って、多孔質圧電体素子に電極を設置する方法の確立が望まれている。

## 【0004】

【要明が解決しようとする問題点】本発明者は上記の問題に鑑み、従意研究を統じた結果を発明を実現したものであって、その目的とすることは、高空隙率、高気孔径を有する多孔質圧電体素子に対して、その性能を十分に引き出し、断線などによる劣化の発生を著しく低減させる電極の設置方法を提供することにある。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】上述の目的は、空隙率50～85%、気孔径0.01mm以上の圧電性を有する多孔質セラミックス体に厚さ0.5mm以下の金属箔を電極として設置することを特徴とする多孔質圧電体素子の電極設置法により達成される。

【0006】本発明において重要なことは、電極として金属箔を使用することにより多孔質圧電体と電極を強固に接觸させ、設置したことにある。

【0007】本発明の金属箔の厚さは0.5μm以下である。金属箔が厚くなるに従い、金属箔自身の弾性の性質

が素子に加わり、その結果、音響インピーダンスは増加する。金属箔を薄く設置することに関して性能面からはなんら制限はないが、金属の腐食、作業時あるいは使用時の振動などが発生し易くなるため個別に薄くするには避けるのが好ましい。従って、金属箔の厚さは、好みしくは0.01～0.1mmの範囲内である。

【0008】本発明において使用される金属箔の電極としては、金、銀、白金、パラジウム等の貴金属、アルミニウム、鋼等の中金属、鐵等はそれらの合金のいずれを使用してもよい。これらの内経済的な観点からアルミニウム箔若しくは銅箔を使用するのが好ましい。

【0009】金属箔電極は、多孔質圧電体の電極設置部表面に接着する。接着方法としては種々の方が考えられるが、導電性の接着剤を使用したり、あるいは金粉粘末のペーストを媒体として接着する等の種々の方法が考えられるが、接着する多孔質圧電体の表面が凹凸により形成されていること、並びに800°C程度の高温に曝される点を考慮すると導電性接着剤を使用するのが好ましい。導電性接着剤としては、分極時に80°C以上で処理するため、耐熱温度がその温度以上であるのが好ましい。具体的には、二液硬化タイプのエポキシ系若しくはシリコン系の接着剤が好ましい。

【0010】金属箔電極は、多孔質圧電体にしっかりと貼り付けられるよう、表面を柔らかした状態で使用するのが好ましい。表面の荒らし方は、例えば、サンドベーパー若しくはエッチャング等により容易に実施できる。これらの内で、サンドベーパーによる方法は、簡便且つその後の腐食処理、溶着ガスの発生などの問題がないため本発明に対し有利である。

【0011】本発明の多孔質圧電体の空隙率は、50～85%である。空隙率が50%未満の場合、音響インピーダンスの低減が不十分であり、又、その表面の凹凸が本発明の電極を設置しなければならないほど激しくない。一方、空隙率が85%を超えた場合、機械的強度は低下し、実用に耐えない。

【0012】本発明の多孔質圧電体の気孔径は、0.01mm以上である。気孔径が0.01mm未満の場合、表面の凹凸が本発明の電極を設置しなければならないほど激しくない。又、製造した気孔径0.01mm未満かつつ空隙率50%以上の多孔質体の製造は困難である。気孔径の上限については、圧電性能を持たない範囲内であればなんら制限はない。

【0013】本発明の電極設置法に最も有効な気孔形状は、球状気孔である。球状気孔の多孔体は、強度低下を最も抑えることができる。又、空隙率50%以上の球状気孔の多孔体は、不連続状態にあり、ベースト糊などの通常の電極設置法では溝に電極内導通が得られない。

【0014】本発明の圧電性セラミックス材料としては50は、チタン酸鈣、ジルコニア、チタン酸ジルコニア

## (3) 特開平7-231127

4

鉛、マグネシウムニオブ鉱鉱、チタン酸バリウム、ニオブ酸コバルト、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等が挙げられる。

【0015】本発明の素子の多孔質電極の製造の一例を示す。多孔質電極は、少なくとも圧延性セラミックス粉体及び気孔形成用の球状樹脂ビーズを用意し、それらを混合後(必要ならばバインダー、分散剤なども混合し)、乾式プレス法、湿式プレス法、スラリー注塑法、射出成形法等の適宜のセラミックスの成形法により前駆体を形成し、次いで、樹脂ビーズを焼成とともに焼却除去(脱脂)。次いで本構成することにより作製できる。この除脂却焼除去されたビーズの部分が空隙となる。

【0016】気孔形成用の球状樹脂ビーズは、通常市販されている如何なる樹脂を使用しても構わない。具体的には、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル等が挙げられる。又、気孔径を大きくするためこれらを充填させたビーズを使用することもできる。

【0017】多孔質電極の焼成及び焼成は窯炉により実行される。窯炉温度は比較的低いかなる昇温速度で500～600°C迄再温する事により、気孔形成用の樹脂ビーズ(及びバインダー等の有機物)を除去する。この際、新鮮な空気を炉内に流し、これを促進することも出来る。焼成において、鉛等の高溫にて蒸発を伴う電極性セラミックスを使用する場合、これを捕うため密閉した容器中で、或いは、蒸発物質を発生する粉体中に埋め、所定の温度(通常1200～1350°C)にて焼成する。

【0018】次いで得られた圧延性セラミックス多孔体に本発明の電極を設置する。そして分層処理を経る。分層は、絶縁性の液体中、温度30°C以上、1～3kV/mmの印加電圧で実施されるが、分層に先立ち空隙内を完全に絶縁性の液体で置換した後行うのが好ましい。

又、空隙内の絶縁性の液体が分層後容易に除去されるようフロン系の液体を使用するのが好ましい。

【0019】以下実験例を挙げて本発明を具体的に説明する。

## 【実験例】

## 実験例1

先ず、多孔質電極を作製する。直径3.5mmに分段

したポリスチレン珠とチタン酸ジルコン酸鉱(PE-650、高士チタン(株)製、以下T-2Tと表記する)のスプレー懸液を、体積比7：3で乾式混合し、次いで50×50×10mmの成型金型でプレス成型し、多孔質電極前駆体を得た。次いで1200°Cで2時間電気炉中で焼成し、空隙率61%、気孔径3.1mmの球状球多孔質電極を作製した。尚、空隙率及び気孔径の測定は以下の方法に従って実施した。

## 【0020】[空隙率]

$$\rho_{\text{空}} = (1 - \rho / \rho_{\text{t}}) \times 100 (\%)$$

$\rho$  : 焼結体のかさ密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\rho_{\text{t}}$  : 用いたセラミックスの理論密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

【気孔径】光学顕微鏡にて確認した。

## 【0021】次いで、表1に示す厚さの鋼管(サンドベーパーで接着面を荒らした)を電気圧延性を有する接着剤(ドライタイト、D-7235、高橋化成(株)製)で貼り付け、次いで、120°Cのフロン系液体(フロリナート、FC-40、住友スリーエム(株)製)中で2kV/mmで1時間分層処理を行い多孔質電極素子を作製した。

尚、分層に先立ち空隙部にフロン系液体が完全に浸透するようフロン系液体内に作製した素子を入れ源圧化で処理し、又、分層終了後完全にフロン系液体が蒸発するよう源圧化で10時間放置した。更に比較のため金属管を貼らず、銀ベースののみを基板を設置した素子についても作製した。

【0022】得られた素子の共振及び反共振周波数を測定し、以下の式に基づき、電気振幅結合係数及び音響インピーダンスを測定した。結果を表1に示す。

## 【電気振幅結合係数 (k33)]

$$k33 = (\pi/2) \times (f_r/f_a) \times \tan(\pi/2 \times \Delta f/f_a)$$

【音響インピーダンス】

$$\text{音響インピーダンス} = 2 \times 1 \times f_r \times \rho$$

$f_r$  : 共振周波数 (Hz)

$f_a$  : 反共振周波数 (Hz)

$\Delta f$  :  $f_a - f_r$

$I$  : 原始の伝播方向の長さ (m)

$\rho$  : 焼結体のかさ密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

【表1】

(4)

特許平7-231127

5

6

No	金属層 厚さ(m)	電気導体結合 係数	音響インピーダンス ( $\times 10^6 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ )
1※	1	0.62	15.8
2	0.5	0.61	16.3
3	0.1	0.61	6.4
4	0.01	0.82	5.9
5	0.005	0.48	5.8
6※	無し	0.20	5.8

## ※印は比較例

N<sub>o</sub> 1は、金属層により音響インピーダンスが増加した。N<sub>o</sub> 6は、電極接触不良により電気導体結合係数が低下した。表1の結果より、金属層の厚さは、0.~5 mm以下であり、好ましくは0.~0.1~0.~1 mmの範囲内である。

## 【0023】実施例2

表2に示すように粒径3 mmのポリスチレン球と水、水

\* 溶性エボキシ系樹脂及びP Z T粉末を含むスラリーを複合し、型枠内で樹脂を硬化させ、次いで乾燥、焼成を経てP Z T多孔質体を得た。次いで、厚さ0.~1 mmの洞窓を実施例1と同様に貼り付け多孔質圧電体を作製した。その空隙率、気孔径、電気導体結合係数及び音響インピーダンスを測定した。結果を表2に示す。

【表2】

No	混合比	空隙率 (%)	気孔径 (mm)	電気導体結合 係数	音響インピーダンス ( $\times 10^6 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ )
7※	60:50	4.0	2	0.61	13.7
8	60:40	5.0	2	0.59	9.8
9	70:30	6.5	2	0.60	5.2
10	80:10	8.5	2	0.51	3.4
11※	85:5	9.0	2	0.27	2.1

## ※印は比較例

表2の結果より、空隙率の適正範囲は、5.0~8.5%であることが判る。

## 【0024】比較例1

粒径0.~0.1 mmのアクリル樹脂ビーズを気孔形成剤として空隙率50%の多孔質圧電体(P Z T)の作製を試みたが、試験時に集裂が発生し、適度いく焼成体が得られなかつた。尚、焼成後観察により気孔径は、0.~0.~0.8 mmであった。又、空隙率を4.0%の多孔質圧電体の

40 作製を試みたところ、焼成体はできたものの金属層の延長を認識してもしなくてもその圧電性能にはほとんど変化はなかつた。

## 【0025】実施例3

表3に示すように設置する金属層の種類を変化させる以外は実施例1のN<sub>o</sub> 3と同様に多孔質圧電体を作製し、その電気導体結合係数及び音響インピーダンスを測定した。結果を表3に示す。

【表3】

(5)

特開平7-231127

7

8

No	金属部 種類	電気接続結合 係数	音響インピーダンス ( $\times 10^5 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ )
12	金	0.61	6.0
13	銀	0.60	6.1
14	白金	0.59	5.9
15	アルミニウム	0.61	6.1

【0026】

【発明の効果】本発明により、高空隙率、高気孔径を有する多孔質圧縮体蒸子に対して、その性能を十分に引き出

\*出し、断線などによる事故の発生を若しく低減させる  
端子の設置方法を提供することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.\*

C 04 B 38/06

族別記号

序内登録番号

F I

技術表示箇所

B